

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06183751 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.94**

(51) Int. Cl.
C03B 8/04
C03B 20/00
G02B 6/12

(21) Application number **04340075**

(22) Date of filing: **21.12.92**

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**

(72) Inventor
SHUDO KEIZO
KITAGAWA TAKESHI
HATTORI KUNINORI

(54) **PRODUCTION OF OPTICAL WAVEGUIDE FILM**

COPYRIGHT (C)1994 JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical waveguide film useful for an optical amplifier and laser by carrying out film formation by plasma CVD with a quartz glass to which an org. compd. of a rare earth element has been added.

CONSTITUTION: When a rare earth element-added quartz glass film is formed, an org. compd. of the rare earth element is used as starting material for adding the rare earth element and film formation is carried out by plasma CVD to obtain the objective optical waveguide film. A β -diketone compd. represented by the formula (where X is a rare earth element and each of R and R' is an alkyl) may be used as the org. compd. Silance (SiH_4) or an org. compd. of silicon such as tetraethoxysilane as a silicon source and pure oxygen or nitrous oxide (N_2O) as oxygen source are suitable for use as starting materials for the quartz glass film. This optical waveguide film preferably contains P, Al, etc., as constituents because it is used for an optical amplifier and laser.



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-183751

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 B 8/04

20/00

G 0 2 B 6/12

M 8106-2K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-340075

(22)出願日 平成4年(1992)12月21日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 首藤 啓三

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 北川 毅

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 服部 邦典

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

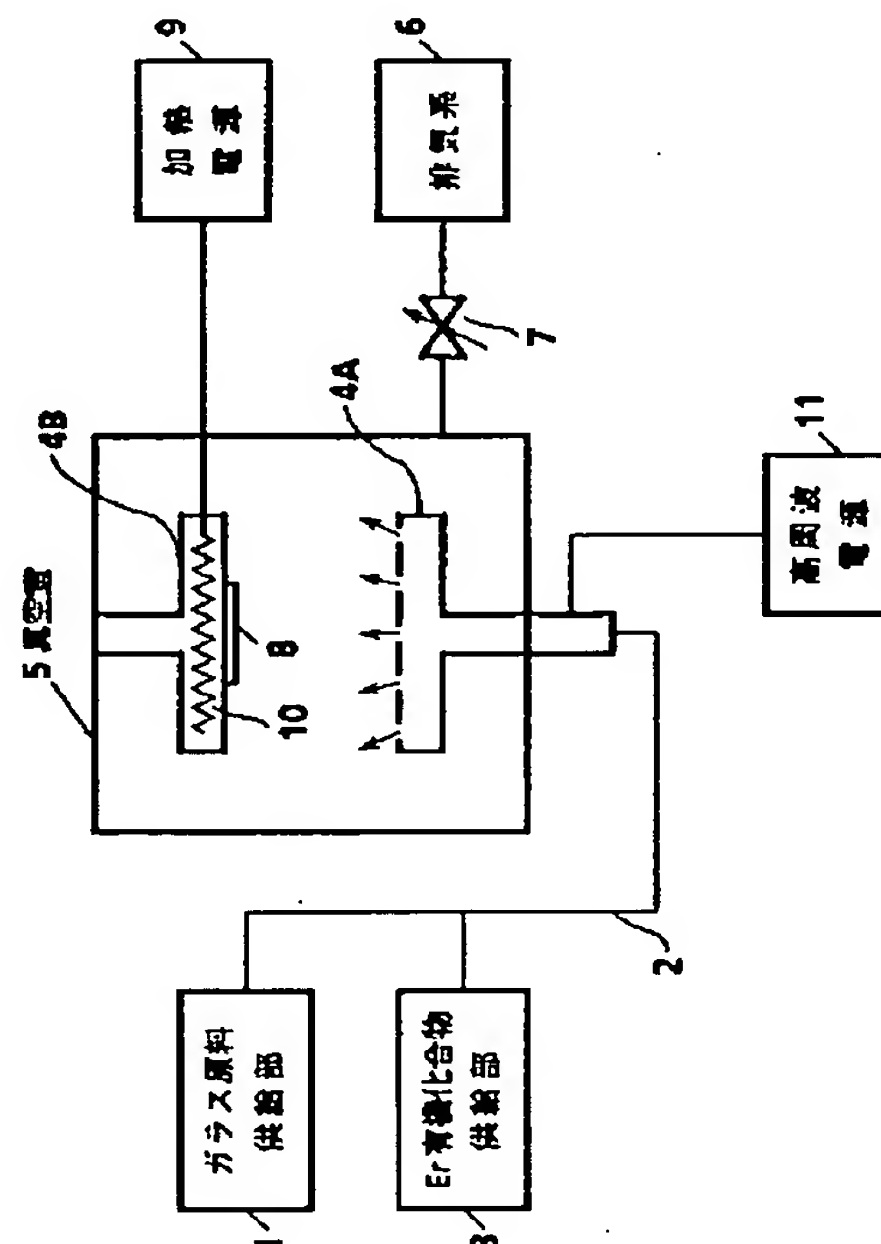
(74)代理人 弁理士 光石 俊郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 光導波膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 Er添加多成分ガラス光導波路での製法上の制約の問題及び導波路の光学的な散乱損失と信号光利得の問題を解決し、製造が比較的容易で、且つ、光学的にも光品質な特性を有するErに代表される希土類添加光導波路に利用することのできる光導波膜の製造方法を提供する。

【構成】 エルビウム (Er) などの希土類を添加した石英系ガラス膜において、この希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、プラズマCVD法あるいは、減圧CVD法により成膜する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類を添加した石英系ガラス膜において、前記希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、プラズマCVD法により成膜することを特徴とする光導波膜の製造方法。

【請求項2】 希土類を添加した石英系ガラス膜において、前記希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、減圧CVD法により成膜することを特徴とする光導波膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光通信、光信号処理、光計測用導波型光部品などに使用される光導波膜、さらに詳しくは、レーザおよび光増幅器に用いられる希土類添加石英系光導波膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、エルビウム(Er)に代表される希土類を添加した酸化物ガラス光導波膜は、光通信波長帯(1.3μm帯、1.5μm帯など)にレーザ遷移波長を持つことからレーザ・光増幅器などの導波型光部品への利用が有望視され、現在、実用に向けた研究が進められている。

【0003】希土類添加光導波膜の光部品への実用には、励起光強度当りの利得の向上が課題であるが、このためには、導波路の寸法を小さくすることで、励起光のパワー密度を実質的に上げるのが非常に有効であることが理論的・実験的に指摘されている。

【0004】従来、導波路サイズの低減に必須の薄膜技術を用いた希土類添加光導波膜の形成法としては、Erを添加したスパッタ法によるものが一例報告されているのみである。このErを添加したスパッタ法による希土類添加光導波膜の形成法では、比較的蛍光寿命が長いことから導波路材料として $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{0.20} \cdot \text{CaO}_{0.117} \cdot \text{Er}_{0.028}$ の組成の多成分ガラスを選んでいる。このガラスターゲットをマグネトロンスパッタ装置で熱酸化基板上にスパッタして光導波膜を成膜する。そして、成膜後に膜質改善のため600℃で熱処理する。更に、イオンビームエッチング法で導波路パターンを形成し、シリコンのゲルを上部クラッド層として塗布し、Er添加光導波路を作製する。導波路のコア寸法は、高さ1.3μm×幅6μmであり、サイズの小さい導波路が実現されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述したスパッタ法による希土類添加光導波膜の形成方法によって形成された導波路では、ガラス組成自体とスパッタ法という成膜技術との関係から生じる次のような製法上の問題がある。まず第1に、ガラス組成が複雑で、膨脹係数が大きい組成であるため、通常大きなサイズのガラスターゲットを作ることが難しいことである。第2に、成膜

時に熱的にターゲット割れを生じないように成膜速度を最大でも50Å/分に抑えなければならないことである。そして、第3に、加工時に Na_2O 、 CaO およびErの成分を除去するため、イオンビームエッチング法のような物理的方法に頼らざるを得ず、加工法に制約を生じることである。

【0006】また、導波路の光学特性においても、組成の複雑さによる内部散乱から散乱損失が約1dB/cmと大きいこと、また、増幅器としてこの損失を補償するため、7-8wt%と通常より一桁多い量のErを添加せざるを得ないこと等の問題がある。実際には、上記添加量においても未だ実質的な信号光利得が得られていないのが現状である。

【0007】本発明はこのような問題点を解決するものであって、スパッタ法で形成したEr添加多成分ガラス光導波路での製法上の制約の問題、及び、導波路の光学的な散乱損失と信号光利得の問題を解決し、製造が比較的容易で、且つ、光学的にも光品質な特性を有するErに代表される希土類添加光導波路に利用することのできる光導波膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するための本発明の光導波膜の製造方法は、希土類を添加した石英系ガラス膜において、前記希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、プラズマCVD法により成膜することを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の光導波膜の製造方法は、前記希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、減圧CVD法により成膜することを特徴とするものである。

【0010】この場合、本発明に用い得る希土類の有機化合物としては、一般式 $\text{X}(\text{RCOCHCOR}')$ (ここでXは希土類、R、R'はアルキル基)で表されるβジケトン化合物をはじめ、いかなる希土類の有機化合物を挙げることができる。

【0011】βジケトン化合物としては、揮発性を有し、昇華により輸送可能なものが好適であり、具体的には2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンエルビウム($\text{Er}(\text{DPM})_3$)、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオンエルビウム($\text{Er}(\text{HFA})_3$)などを挙げることができる。

【0012】一方、本発明に用いる石英系ガラス膜の原料としては、シリコン源にはシラン(SiH_4)あるいはシリコンの有機化合物(例えば、テトラエトキシシラン(TEOS))、酸素源には純酸素(O_2)あるいは亜酸化窒素(N_2O)が好適である。更に、レーザ及び光増幅器という利用分野からして、本ガラス膜には、リンやアルミニウム等を成分として含むことが好ましい。リ

ン源としてはホスフィン (PH_3) あるいはリンの有機化合物 (例えば、リンのアルコキシド ($\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) または $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、アルミニウム源にはアルミニウムの有機化合物 (例えばアルミニウムのアルコキシド ($\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$) または $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) あるいは β ジケトン化合物 ($\text{Al}(\text{DPM})_3$) または $\text{Al}(\text{HFA})_3$) が好適である。

【0013】そして、ガラス原料に対する上述のErに代表される希土類の有機化合物の混合割合は、最終的に得られる光導波膜に要求される特性に見合う希土類の添加濃度、上述の混合原料の種類等の条件を考慮して決められる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

【0015】図1には本発明の第1実施例に係る光導波膜の製造方法を実施するための光導波膜の成膜に用いた装置の概略構成、図2には作製したEr添加光導波路の伝搬損失特性のグラフ、図3にはEr添加光導波路の励起光強度に対する信号光利得特性のグラフを示してある。

【0016】本実施例では、希土類としてエルビウム (Er) を用いてプラズマCVD法により成膜する例を示す。図1に示すように、1はガラス原料供給部、2は供給配管系、3はEr有機化合物供給部、4Aは対向電極 (高周波側)、4Bは対向電極 (接地側)、5は真空室、6は排気系、7は圧力調整弁、8は基板、9は加熱電源、10は内部ヒータ、11は高周波電源である。

【0017】この光導波膜の成膜装置を用いて、光導波膜は以下のように成膜される。まず、ガラス原料供給部1においてシリコン、酸素、リン、アルミニウム等の原料が供給される。この原料が液体原料であればバブラーで蒸発され、固体原料であれば昇華され、いずれもキャリアガスにより供給配管系2に送られる。また、Er (DPM)₃などのEr有機化合物原料がEr有機化合物供給部3において室温以上350℃以下の温度で昇華されキャリアガスにより供給配管系2に送られる。これらの原料は供給配管系2において合流せしめられ、対向電極 (高周波側) 4Aのガス吹出し穴を通じて真空室5内部に導入される。真空室5内部の圧力は、排気系6に付随する圧力調整弁7により0.1から10Torrの間の一定の値に調節される。

【0018】基板8は、もう一方の対向電極 (接地側) 4Bに装着され、加熱電源9に接続された内部ヒータ10により300℃から500℃の範囲の一定温度に加熱される。

【0019】このような状態で高周波電源11により対向電極 (高周波側) 4Aに13.56MHzの高周波を印加することで対向電極間にプラズマが形成され、導入された原料がプラズマ内で分解され、基板8上で結合して

ガラス膜が堆積される。この堆積速度は、典型的には、200から400Å/分の範囲にあり、従来の多成分ガラスをスパッタする技術の場合よりかなり速いものである。

【0020】次に、堆積したガラス膜を上記の成膜温度 (基板加熱温度) よりも高い温度 (400℃から1100℃の範囲の一定温度) で加熱する、即ち、アニールすることによって膜を緻密化・安定化して所望の光導波膜を得る。

10 【0021】以下では、上述の光導波膜を用いたEr添加光導波路の作製方法を説明し、増幅器としての導波路の光学特性の評価結果を示す。

【0022】ここでは、光導波路作製にリンを成分とする石英系光導波膜を用いる例を示すが、他のアルミニウム等を単独あるいは複合して成分とする場合でも同様の成膜・加工の方法を用いて光導波路を作製することができる。

20 【0023】工程的には、まず、シリコン基板上に火炎堆積法で石英と同等の屈折率の下部クラッド層 (膜厚30μm) を形成した。続いて、本実施例の方法により光導波膜であるコア層を成膜した。即ち、シラン及び亜酸化窒素のガスと、80℃で蒸発させキャリアガス輸送したテトラメトキシフオスフェート ($\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$) と、140℃で昇華させキャリアガス輸送したEr (DPM)₃とをプラズマCVD装置の真空室に導入し、400℃の基板加熱温度で、原料をプラズマ分解しパツファ層の上にガラス膜を堆積させた。そして、堆積後に電気炉において不活性ガス中で500℃の温度で加熱して緻密化し、Er添加濃度5000ppm、厚さ4μm、比屈折率差1.6%のコア層を有する光導波膜を成膜した。更に、LSI製造と同様のフォトリソグラフ工程とドライエッチング工程とによりコア層をパターン化し、再び、火炎堆積法で石英と同等の屈折率を有する上部クラッド層 (膜厚30μm) を形成して導波路長7.5cm、高さ4μm、幅4μmのコア寸法の小さな埋め込み導波路を作製した。

30 【0024】このようにして作製したEr添加光導波路の伝搬損失特性のグラフを図2に示す。同図より、波長1.53μmにErイオンに起因する吸収がみられる。1.40μmにおける0.17dB/cmの伝搬損失が、この吸収に起因しない導波路散乱による散乱損失を表しており、本実施例の方法で散乱損失の小さな導波路が実現されることがわかる。

40 【0025】図3にはこのEr添加光導波路を波長0.98μmのチタンサファイアレーザで励起して波長可変レーザからの波長1.53μmの信号光を導波路に通した場合の励起光強度に対する信号光利得特性のグラフを示してある。同図より、導波路の散乱損失を補償して0dB利得となるしきい値が23mWと低く、420mWの励起光強度では5dB (単位長さ当たり0.67dB/cm) の実質

5

的な高利得が得られていることがわかる。従って、本実施例の方法は、Er添加導波型レーザや光増幅器の特性向上に有効である。

【0026】図4には本発明の第2実施例に係る光導波膜の製造方法を実施するための光導波膜の成膜に用いた装置の概略構成を示してある。

【0027】本実施例では、希土類としてエルビウム(Er)を用いて減圧CVD法により成膜する例を示す。図4に示すように、1はガラス原料供給部、2は供給配管系、3はEr有機化合物供給部、6は排気系、7は圧力調整弁、8は基板、9は加熱電源、12は石英管、13は石英ボート、14はヒータである。

【0028】この光導波膜の成膜装置を用いて、光導波膜は以下のように成膜される。まず、ガラス原料供給部1においてシリコン、酸素、リン、アルミニウム等の原料が供給される。この原料が液体原料であればバブラーで蒸発され、固体原料であれば昇華され、いずれもキャリアガスにより供給配管系2に送られる。また、Er(DPM)₃などのEr有機化合物原料がEr有機化合物供給部3において室温以上350℃以下の温度で昇華されキャリアガスにより供給配管系2に送られる。これらの原料は供給配管系2において合流せしめられ、ガス取入れ口を通じて石英管12の内部に導入される。石英管12内部の圧力は、排気系6に付随する圧力調整弁7により0.1から10Torrの間の一定の値に調節される。

【0029】基板8は、石英ボート13上に配置され、加熱電源9に接続されたヒータ14により300℃から900℃の範囲の一定温度で加熱される。この加熱により、導入された原料は一旦熱分解され、再び基板上で結合して所望の組成のガラス膜が堆積される。堆積速度は典型的には300から600Å/分の範囲にあり、従来の多成分ガラスをスパッタする技術の場合よりかなり速い。

【0030】次に、堆積したガラス膜を上記の成膜温度(基板加熱温度)よりも高い温度(400℃から1100℃の範囲の一定温度)で加熱する、即ち、アニールすることによって膜を緻密化・安定化して所望の光導波膜を得る。

【0031】上述の光導波膜を用いたEr添加光導波路の作製工程は、コア層形成工程を除いては前述した実施例の場合と同様であるため、ここでは、減圧CVD法によるコア層の形成工程のみを詳しく述べる。

【0032】原料には、シアン、純酸素およびホスフィン(PH₃)のガスと、140℃で昇華させキャリアガス輸送したEr(DPM)₃とを用い、減圧CVD装置の石英管内にガス取入れ口を通じて導入し、600℃の温度にヒータにより基板加熱することで、原料を熱分解してバッファ層の上にガラス膜を堆積させた。そして、堆積後に電気炉において不活性ガス中で700℃の温度で加熱アニールして緻密化し、Er添加濃度5000ppm

6

、厚さ4μm、比屈折率差1.6%のコア層を有する光導波膜を成膜した。

【0033】最終的な光導波路は、導波路長7.5cm、高さ4μm、幅4μmのコア寸法の小さな埋め込み導波路である。

【0034】本導波路は、前述した実施例にて説明した図2及び図3と同様の伝搬損失特性と信号光利得特性を示しており、低伝搬損失で高信号利得の光導波路が得られることがわかる。従って、減圧CVD法による本実施例の光導波膜の製造方法も、Er添加導波型レーザや光増幅器の特性向上に有効である。

【0035】

【発明の効果】以上、実施例を挙げて詳細に説明したように本発明の光導波膜の製造方法によれば、希土類を添加した石英系ガラス膜において、前記希土類を添加する原料として希土類の有機化合物を用い、プラズマCVD法あるいは、減圧CVD法により成膜するようにしたので、製法上成膜及び加工が容易であり、光学的には散乱損失の小さい希土類添加光導波膜を作製できるので、レーザ、光増幅器等の特性改善を図ることができる。また、非平衡の薄膜技術であるCVD法を用いるため、リンやアルミニウムの濃度の増大や導波路サイズの低減が容易となり、更なる特性の向上を期待することができる。更に、導波路サイズの低減によってシングルモード化が可能となり、レーザ、光増幅器等の光回路の特性安定化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係るプラズマCVD法を用いた光導波膜の製造方法を実施するための光導波膜の成膜に用いた装置の概略構成図である。

【図2】本発明の光導波膜で作製したEr添加光導波路の伝搬損失特性を表すグラフである。

【図3】本発明の光導波膜で作製したEr添加光導波路の励起光強度に対する信号光利得特性を表すグラフである。

【図4】本発明の第2実施例に係るプラズマ減圧CVD法を用いた光導波膜の製造方法を実施するための光導波膜の成膜に用いた装置の概略構成図である。

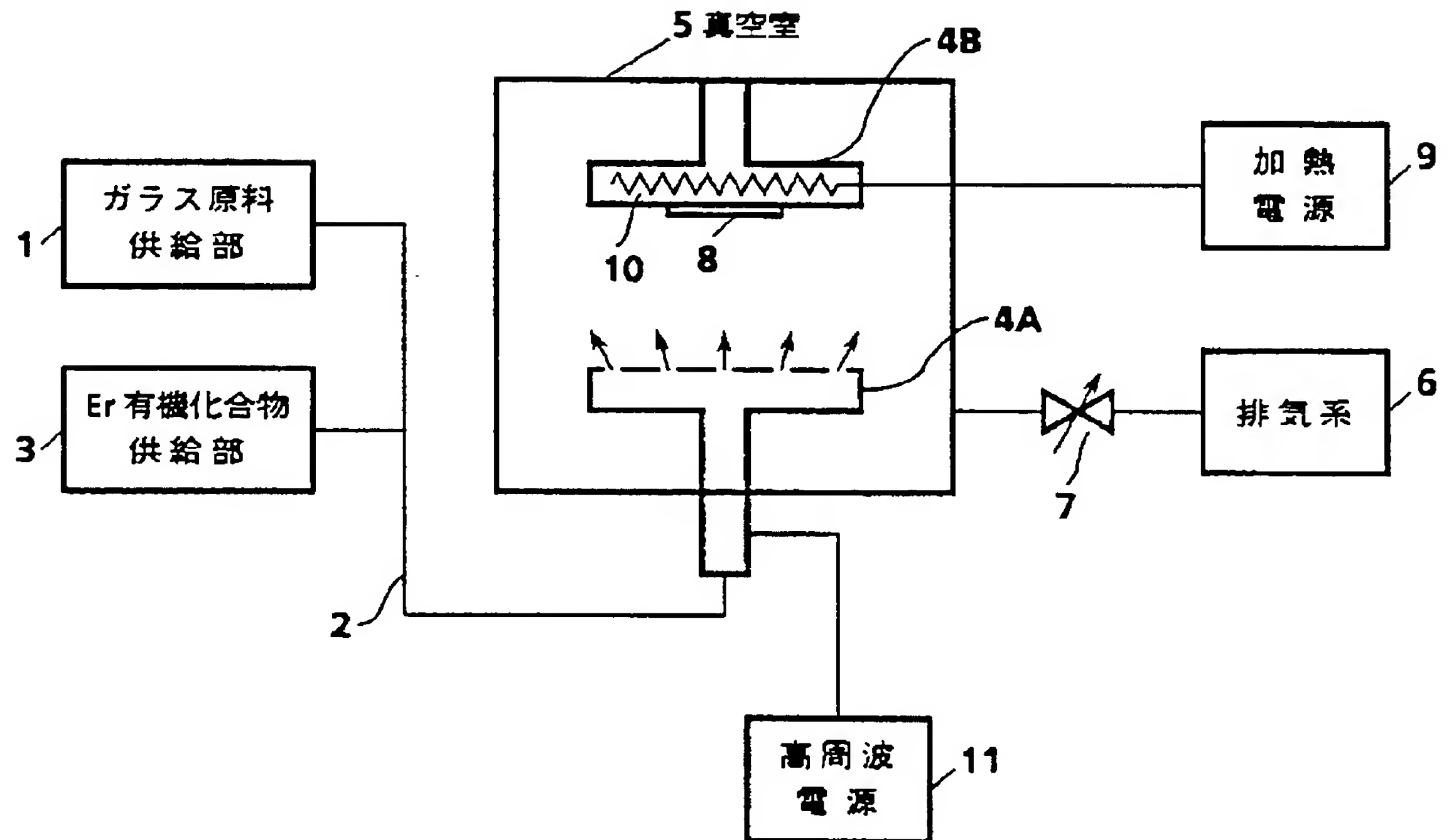
【符号の説明】

- 1 ガラス原料供給部
- 2 供給配管系
- 3 Er有機化合物供給部
- 4 A 対向電極(高周波側)
- 4 B 対向電極(接地側)
- 5 真空室
- 6 排気系
- 7 圧力調整弁
- 8 基板
- 9 加熱電源
- 10 内部ヒータ

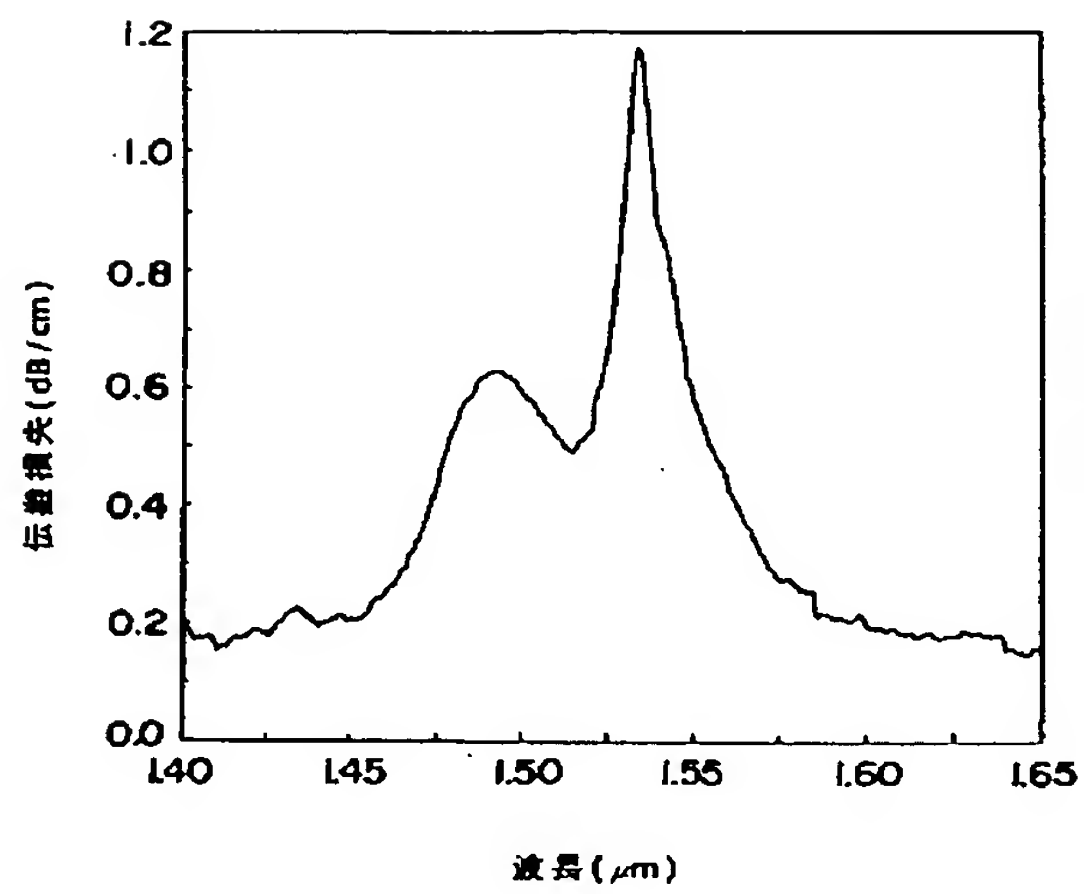
1 1 高周波電源
1 2 石英管

1 3 石英ポート
1 4 ヒータ

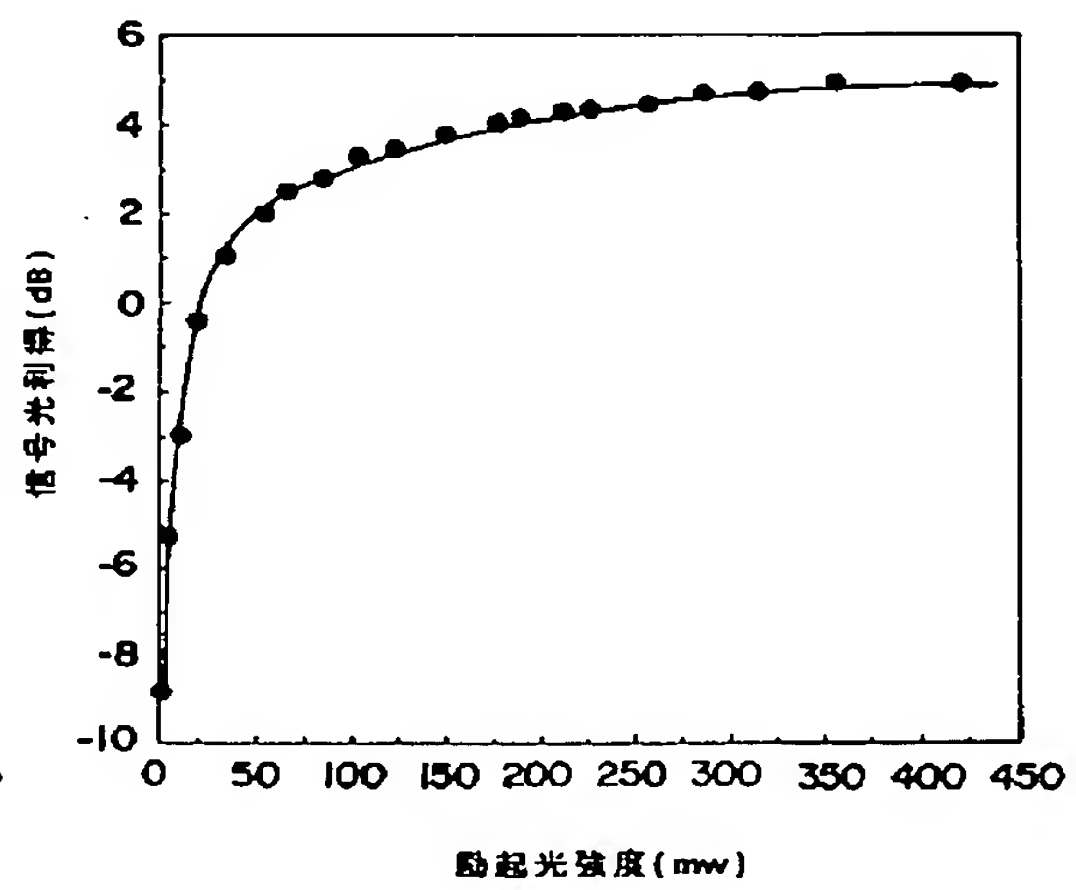
【図1】



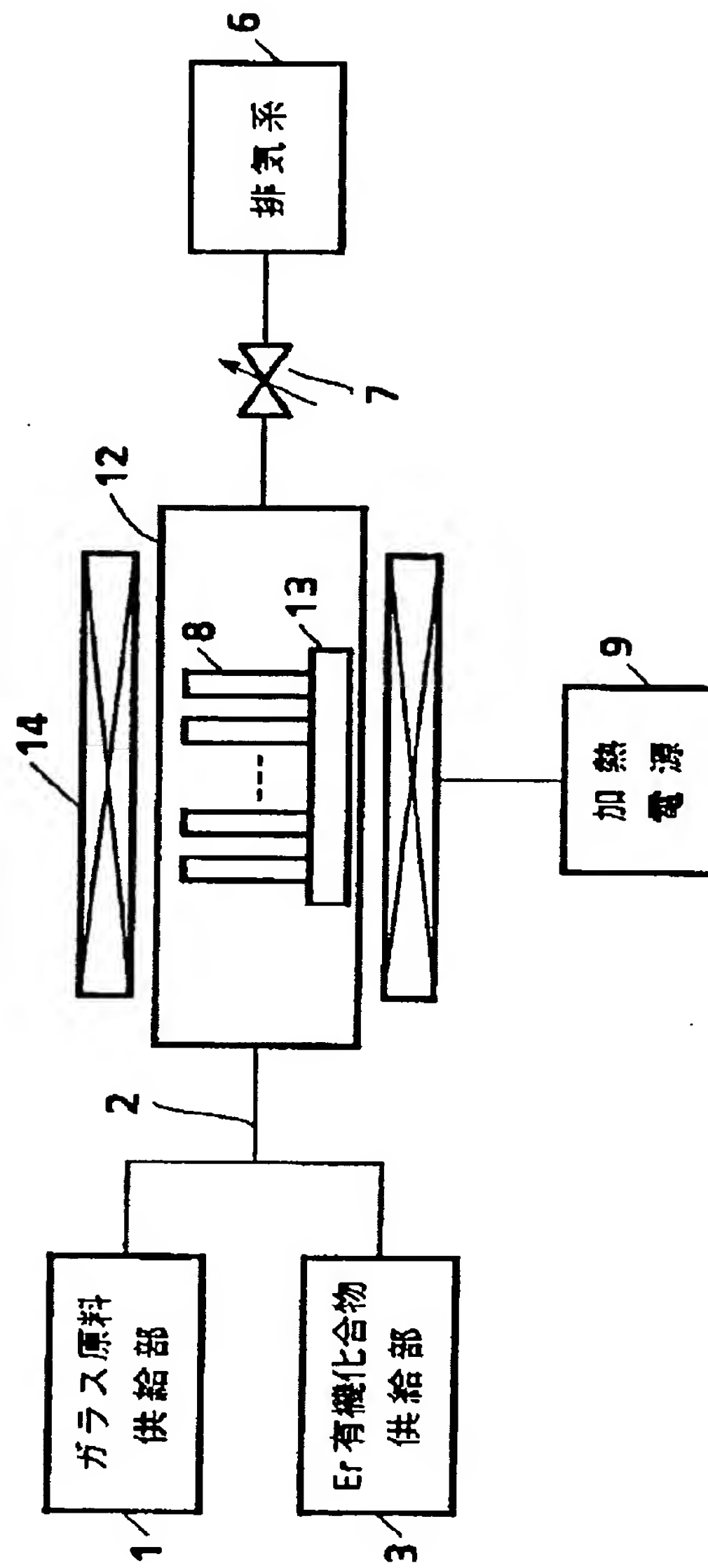
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.